

# Study on Multi-Arylation of TTF

Zeng Heping

(Department of Chemistry, South-China Normal University, Guangzhou 510631)

**Abstract** A new multi 2-bromophenyl substituted tetrathiafulvalenes (TTF) were synthesized via three steps reactions for the preparation of  $\pi$ -conjugated radicals possessing TTF skeleton. The reaction mixtures were isolated by preparation HPLC and products were identified by mass spectrometry,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR

**Key words** Organotin TTF, Multi-Ary TTF

**摘要** 为了合成具有 TTF 骨架的  $\pi$ -共轭自由基, 研究了一类新型的多芳基化四硫富瓦烯, 经三步合成, 反应混合物用制备色谱分离, 产物经质谱、 $^1\text{H}$  NMR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 确定。

**关键词** 有机锡化 TTF 多芳基化 TTF

---

## TTF 的多芳基化研究

曾和平

(华南师范大学化学系 广州 510631)

TTF (Tetrathiafulvalene) 和它的衍生物具有特殊的导电性, 非线性和近红外吸收等特性, 起世界各国化学工作者和材料科学工作者的广泛关注。由于 TTF 具有四个活泼的烯氢, 容易金属化。TTF 的金属化衍生物与各种活泼基团的反应生成不同取代的 TTF 衍生物<sup>[1~2]</sup>。近来 Lyoda 和 Sato 等人报道了 TTF 的单芳基化和有机锡多取代的 TTF 衍生物的合成<sup>[3~4]</sup>。本文报道 TTF 经金属化, 有机锡多取代步骤, 制备了多芳基化 TTF。

### 1 实验部分

反应在氮气氛围下进行, TTF, LDA 和三甲基卤化锡购自东京化成, 直接使用; THF 在金属钠-二苯甲酮中蒸馏得到。核磁共振仪为 JNM-GX270。以  $\text{CDCl}_3$  为溶剂, TMS 为内标。质谱仪为 JEOL JMS 600。制备色谱为日本分析工业株式会社 LC-908 液相色谱仪, JAIGEL-H (GPC) 柱 (20 X 600mm), 以三卤甲烷作洗脱剂, 流速为 3.5 mL/min。紫外检测器设定为 254nm, 岛津 CR-6A 积分分离峰面积。

取 TTF (408mg, 2mmol) 溶于 THF (20mL) 中, 在  $-98^\circ\text{C}$  时加入 LDA (4mL, 8mmol)。搅拌 2h 后, 反应混合物中出现黄色悬浮物, 此时 TTF 的金属化产物已经形成。取三甲基卤化锡 (1.594g, 8mmol) 加入到反应混合物中, 在  $-98^\circ\text{C}$  反应 1h, 随后慢慢地使反应温度升到室温, 并保持 15h, 停止反应后。除去溶剂, 用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (V) 柱, 以二卤甲烷和正己烷 (1:4) 为洗脱剂, 粗分反应混合物, 用于下步反应。

取 TTF 的有机锡多取代产物 (983mg), 2-溴代碘苯 (680mg) 和  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  作催化

剂(231mg),溶于15mL干燥的甲苯中,回流8h,停止反应后。除去溶剂,用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(III)柱,以二卤甲烷和正己烷(4:1)为洗脱剂,粗分反应混合物,进一步用制备色谱仪分离得到产物 4b(n = 2), 24. 9%, MSm/z:514, <sup>1</sup>H NMR(270MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7. 08~7. 36(m, 6H), 7. 42~7. 49(m, 2H), 7. 61~7. 64(m, 2H)。<sup>13</sup>C NMR(50MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 111. 65, 118. 34, 118. 51, 125. 62, 127. 53, 128. 38, 130. 14. 131. 39, 133. 35, 133. 68, 142. 51。

4d(n = 4), 19. 13%, MSm/z:824, <sup>1</sup>H NMR(270MHz, CDCL<sub>3</sub>) δ 7. 45~7. 47(m, 8H), 7. 51~7. 52(m, 4H), 7. 69~7. 74(m, 4H)。<sup>13</sup>C NMR(50MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 128. 45, 128. 55, 131. 53, 131. 55, 132. 20, 132. 49, 133. 18。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TTF 的有机锡多取代

TTF 具有 4 个活泼的烯氢,容易金属化。金属化的 TTF 与三甲基卤化锡反应生成有机锡多取代的 TTF。用通常的柱色谱方法分离有机锡多取代的 TTF 是十分困难的。我们使用制备色谱成功的分离了几种有机锡多取代的 TTF(表 1)。

表 1 显示 TTF 在-78℃的条件下与 4mmol 的 LDA 进行金属化反应,随后与 4mmol 的三甲基卤化锡的反应,只得到了 3a(2. 21%), 3b(15. 24%)和 3c(47. 24%),同时还分离得到了未反应的 TTF(0. 58%)。当改变 LDA 和三甲基卤化锡的用量时,可以得到 3b(12. 51%), 3c(23. 09%)和 3d(9. 39%)。在相同的条件下,当反应温度控制在-98℃时,所得到的 3d 的量有所增加(16. 76%)。

表 1 TTF 的有机锡化

| No | 温度(℃) | LDA | Me <sub>3</sub> SnCl | 反应时间                             | 产物                             | EDS(m/z)                 |
|----|-------|-----|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 1  | -78   | 4   | 4                    | 42.15<br>45.08<br>59.98<br>72.71 | n = 3<br>n = 2<br>n = 1<br>TTF | 691<br>531<br>306<br>204 |
| 2  | -78   | 10  | 10                   | 40.34<br>42.34<br>45.32          | n = 4<br>n = 3<br>n = 2        | 841(M+·15)<br>693<br>530 |
| 3  | -98   | 10  | 10                   | 40.06<br>42.02<br>45.13          | n = 4<br>n = 3<br>n = 2        | 841(M+·15)<br>693<br>531 |

### 2.2 TTF 的多芳基化

TTF 的直接芳基化是十分困难的,我们先将 TTF 金属锂化,有机锡化,随后与卤代芳香化合物反应,制备得到 TTF 的多芳基化产物,但是,在我们实验中,用通常的柱色谱方法分离 TTF 的多芳基化产物几乎是不可能的。我们使用制备色谱成功的分离了 TTF 的多芳基化产物(表 2)。

表 2 TTF 的多芳基化

| 3a(n=0)<br>3b(n=2)<br>3c(n=3)<br>3d(n=4) |       | 4a(n=1)<br>4b(n=2)<br>4c(n=3)<br>4d(n=4) |           |
|------------------------------------------|-------|------------------------------------------|-----------|
| No                                       | 保留时间  | 产物                                       | FIMS(m/z) |
| 1                                        | 48.39 | n=3                                      | 699       |
|                                          | 52.64 | n=2                                      | 514       |
|                                          | 60.83 | n=1                                      | 399       |
| 2                                        | 47.39 | n=4                                      | 824       |
|                                          | 49.46 | n=3                                      | 699       |
|                                          | 51.82 | n=2                                      | 514       |

表 2 中化合物 3 在使用时未进一步的分离纯化, 化合物 3 在  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  的催化下, 以甲苯为溶剂与溴代碘苯反应, 得到了 4a (8.05%), 4b (24.9%), 4c (8.06%) 和 4d (19.13%)。

### 3 参考文献

- [1] Schumaker R R, Lee V Y, Engler E M, J. Org. Chem., 1984, 49:564-566.
- [2] Engler E M, Patel V V, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96:7376-7378.
- [3] a) Iyoda M, Kuwatani Y, Ueno N, Oda M, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1992, 158-159;  
b) Iyoda M, Fukuda M, Yoshida M, Sasaki S, Chem. Lett., 1992, 2368;  
c) Iyoda M, Fukuda M, Sasaki S, Yoshida M, Synth. Met., 1995, 70:1171-1172;  
d) Kux U, Iyoda M, Synth. Met., 1995, 70:1173-1174.
- [4] Sato M, Sensui M-A, J. Organomet. Chem., 1997, 538:1-8.

曾和平 男, 43 岁, 理学博士, 教授。从事有机固体化学和天然产物有机化学方面的研究工作。

国家教育部(原国家教委)留学回国人员基金资助项目。 98-08-30 收稿, 99-04-26 修回